

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07057914 A**

(43) Date of publication of application: **03.03.95**

(51) Int. Cl

H01F 1/08
B22F 3/04
C22C 1/04
C22C 33/02
H01F 41/02

(21) Application number: **05200543**

(22) Date of filing: **12.08.93**

(71) Applicant: **HITACHI METALS LTD**

(72) Inventor: **UCHIDA KIMIO**
TAKAHASHI MASAHIRO
OZAKI MASAMICHI

(54) PRODUCTION OF RERE EARTH MAGNET

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance the orientation of a rare earth sintered magnet by pressure pouring a mixture of a rare earth sintered magnet material and a mineral oil or a synthesized oil into a metal cavity under a pressure of specified level or above and then conducting wet molding.

CONSTITUTION: A mixture of $R-Co_5$, R_2Co_{17} , or $R-Fe-B$ (R represents one or more than one kind rare earth element including Y) based and a mineral oil and/or a synthesized oil is poured into the cavity of a metal mold under a pressure of $1kg/cm^2$ or above and then it is compacted. It is then subjected to wet molding and

sintering to produce a rare earth magnet. Since the fine powder of rare earth magnet provides high orientation, a rare earth sintered magnet having high magnetic characteristics can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2859517号

(45) 発行日 平成11年(1999) 2月17日

(24) 登録日 平成10年(1998)12月 4日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 F 1/08

H 0 1 F 1/08

B

B 2 2 F 3/04

B 2 2 F 3/04

A

C 2 2 C 1/04

C 2 2 C 1/04

L

33/02

33/02

H

H 0 1 F 41/02

H 0 1 F 41/02

G

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-200543
(22) 出願日 平成5年(1993) 8月12日
(65) 公開番号 特開平7-57914
(43) 公開日 平成7年(1995) 3月3日
審査請求日 平成9年(1997) 2月5日

(73) 特許権者 000005083
日立金属株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72) 発明者 内田 公穂
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株
式会社熊谷工場内
(72) 発明者 高橋 昌弘
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株
式会社熊谷工場内
(72) 発明者 尾崎 正道
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株
式会社熊谷工場内

審査官 平塚 義三

(56) 参考文献 特開 平6-322469 (J P, A)
特開 昭61-114505 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類磁石の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 RCO_5 系、 R_2CO_{17} 系、 R-Fe-B 系 (RはYを含む希土類元素のうち的一种または二種以上) のいずれかの希土類焼結磁石用原料粉末と鉍物油あるいは合成油とを混合し、これらの混合物を配向磁界を印加した金型キャビティ内に加圧注入し、加圧充填した後、湿式成形し、得られた成形体を脱油処理、焼結、熱処理することを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項2】 混合物の注入加圧力が $1 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$ である請求項1に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項3】 RCO_5 系、 R_2CO_{17} 系、 R-Fe-B 系 (RはYを含む希土類元素のうち的一种または二種以上) のいずれかの希土類焼結磁石用原料粉末と鉍物油あるいは合成油とを混合し、これらの混合物を金型キャビティ内に加圧注入する途中で前記金型キャビティ内に配

向磁界を印加した状態として加圧注入、加圧充填、湿式成形までを行い、その後得られた成形体を脱油処理、焼結、熱処理することを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項4】 混合物の注入加圧力が $1 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$ である請求項3に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項5】 RCO_5 系、 R_2CO_{17} 系、 R-Fe-B 系 (RはYを含む希土類元素のうち的一种または二種以上) のいずれかの希土類焼結磁石用原料粉末と鉍物油あるいは合成油とを混合し、これらの混合物をリング磁石成形用の金型キャビティ内に加圧注入し、加圧充填した後、湿式成形し、得られた成形体を脱油処理、焼結、熱処理することを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項6】 前記金型キャビティに径方向異方性の配向磁界を印加する請求項5に記載の希土類磁石の製造方

法。

【請求項7】 前記金型キャビティに極異方性の配向磁界を印加する請求項5に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項8】 RCO_5 系、 R_2CO_{17} 系、 $R-Fe-B$ 系（ R は Y を含む希土類元素のうち一種または二種以上）のいずれかの希土類焼結磁石用原料粉末と鉱物油あるいは合成油とを混合し、これらの混合物を金型キャビティ内に加圧注入し、加圧充填した後、湿式成形し、得られた成形体を脱油処理、焼結、熱処理する希土類磁石の製造方法であって、前記金型の一部に多孔質金属材料を用いることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項9】 前記金型の上パンチおよび／または下パンチに多孔質金属材料製のフィルタを備えた請求項8に記載の希土類磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 RCO_5 系、 R_2CO_{17} 系、 $R-Fe-B$ 系（ R は Y を含む希土類元素のうち一種または二種以上）希土類焼結磁石の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 希土類焼結磁石は、原料金属を溶製して得られたインゴットを粉碎、成形、焼結、熱処理、加工して製造される。あるいは希土類酸化物を還元剤で還元するいわゆる還元拡散法によって原料粉を作製し、これを粉碎以下は上記と同一工程で処理して製造される。粉碎は、不活性高圧ガス雰囲気中で粒子同士を衝突させ乾粉を得るジェットミル粉碎法、ボールミル、振動ミル等を用い、有機溶媒中で原料粉を粉碎しその後有機溶媒を乾燥させて乾粉を得る湿式粉碎法で行われるのが一般的である。乾粉を用いて成形する場合は、所定量の乾粉を秤量し金型キャビティ内に投入するか、あるいはフィードリックス等を用いてすり切り法にて金型キャビティ内に投入する方法が採られ、給粉後配向磁界を印加して成形を行う。またあらかじめ磁界を印加したキャビティ内に上記方法で乾粉を給粉し、成形する方法が採られる場合もある。一方、粉碎後の希土類焼結磁石用粉末は化学的に非常に活性なため、大気中で急激に酸化し磁気特性の劣化を招く。これを防止する方法としては、例えば特開昭61-114505号に開示されるように原料粉末と有機溶媒との混合物を作製し、これを上記の乾粉と同様の方法で金型キャビティ内に給粉し、磁界中成形し、得られた成形体を乾燥、焼結および熱処理する製造方法がある。この製法によれば、湿式で成形するため乾粉で問題となる酸化による磁気特性の劣化が軽減できる。しかし、乾粉を用いるにしろ有機溶媒と混合した湿式粉を用いるにしろ、上記の給粉、成形方法では希土類焼結磁石用原料粉が有する磁気特性的なポテンシャルを十分に引き出せず、得られる永久磁石の磁気特性の水準は満足すべきものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上記従来の希土類焼結磁石用原料粉末の給粉、成形方法で満足すべき磁気特性が得られない理由を解析した結果、以下の2つの事実を見出した。その1つは、粉碎後の希土類焼結磁石用微粉末は、その固有保磁力の値が例えばフェライト磁石の数倍大きいため微粉末間に強い相互作用が生じ、微粉がブリッジを組みやすい。このため配向印加磁界下においてもキャビティ内の希土類焼結磁石用原料粉は局所的に配向の不ぞろいを有しているという点である。他の1つは、印加磁界によってある一定の水準に配向された状態にあるキャビティ内の希土類焼結磁石用微粉末の配向が成形の加圧力によって乱されるという点である。その程度は、配向印加磁界と成形の加圧方向が実質的に平行の場合（以降縦磁場成形という）が顕著であるが、配向印加磁界と成形の加圧方向が実質的に垂直の場合（以降横磁場成形という）にも存在する。以上の2つの現象のために、先に述べたような希土類焼結磁石用原料粉の給粉、成形方法では、磁気特性のうちで特に残留磁束密度と最大エネルギー積の低下をもたらす。

【0004】

【課題を解決するための手段】 以上の解析結果から、従来に比べて希土類焼結磁石の残留磁束密度と最大エネルギー積とを高めるには、成形時の原料微粉間の相互作用によるブリッジ生成の防止と加圧成形時の配向の乱れの防止とを同時に実現する必要がある。本発明者らは、希土類焼結磁石用原料と鉱物油あるいは合成油との混合物を金型キャビティ内に一定の圧力以上で加圧注入し、加圧充填し、これを湿式成形することによって上記課題が同時に克服でき、希土類焼結磁石の残留磁束密度と最大エネルギー積とが大幅に改善できることを見出し本発明をなすに至った。

【0005】 微粉間の相互作用によるブリッジの生成の防止には鉱物油または合成油による微粉表面の改質、特に微粉相互間の摩擦力の低減が有効に作用しているものと考えられる。研究によれば、従来の代表的な溶媒である親水性の有機溶媒、例えばアルコール、アセトン等はブリッジ生成の防止には大きな効果が見られず、また水の使用は全く有効性が認められなかった。この事実から、水分の存在が希土類焼結磁石用微粉の表面状態に悪影響を及ぼし、微粉相互間の摩擦力の低減を妨げているものと推定される。鉱物油または合成油の潤滑性によって前記微粉相互間の摩擦力は低減される。しかし、鉱物油または合成油の常温での動粘度が 10 cSt を越えると、粘性の増大によって微粉相互が鉱物油または合成油によって接着される状態となり微粉相互の結合力が強まって逆にブリッジ化が助長される。従って、鉱物油または合成油の常温での動粘度は 10 cSt 以下が好ましい。また鉱物油または合成油の分留点が 400°C を越えると焼結時の脱油が困難となるばかりでなく、焼結体内

への残留C量が多くなり、磁気特性のうちで特に保磁力の低下の原因となる。従って、鉱物油または合成油の分留点は400℃以下が好ましい。また、前記従来の有機溶媒を用いる場合には成形時に金型かじりが発生しやすいが、この対策として鉱物油や合成油を用いることが好ましい。また、希土類焼結磁石用微粉の経時変化も鉱物油中や合成油中では少ない。

【0006】以上述べたように、希土類焼結磁石用微粉相互の摩擦力低減によるブリッジ化の防止には、前記微粉と鉱物油または合成油との混合が有効である。前記微粉と鉱物油または合成油との混合率は特に限定されないが、湿式成形によって得られる成形体の寸法、重量の変動を小さくするために、混合物に占める前記微粉の重量比率は50～80%、好ましくは60～70%とするのがよい。なお、前記微粉と鉱物油または合成油との混合物の製造方法は特に限定されるものではない。前記微粉と鉱物油または合成油を別々に用意し、両者を所定量秤量して混ぜ合わせることによって製造できる。あるいは希土類焼結磁石用微粉をジェットミル等で乾式粉碎し、微粉の排出口に鉱物油または合成油を用意して微粉をその油中に直接回収し、混合物としてもよい。あるいは希土類焼結磁石用粗粉を鉱物油または合成油中に保持した状態で振動ミル、ボールミル、アトライター等を用いて湿式粉碎し、混合物を製造することも可能である。

【0007】一方先に述べた理由から、前記原料微粉の良好な配向性を得るためには前記ブリッジ化の防止のみでは不十分である。即ち、特開昭61-114505号に開示された希土類焼結磁石用原料粉と従来の有機溶媒との混合物を用いて給粉、成形する方法では十分な配向性が得られない。成形時の加圧力による微粉の配向の乱れを防ぐ方法について本発明者らは鋭意検討を行い、成形時のキャビティ内の原料微粉の充填密度を高くすることによって解決し得ることを見出した。この理由として、ある一定水準以上の配向性を有するキャビティ内の原料微粉においては、単位容積あたりの微粉の量が多いほど即ち充填密度が高いほど微粉相互の補完効果によって成形時の外圧による配向方向からの微粉の倒れが少なくなることが考えられる。上記目的を達成するためのキャビティ内の微粉の充填密度（充填された微粉の重量（g）／キャビティの容積（cc））は1.8g/cc以上、好ましくは2.0g/cc以上である。これは希土類焼結磁石用原料微粉と鉱物油または合成油との混合物を金型キャビティ内に加圧注入、加圧充填することによって実現される。図1に縦磁場成形の場合の混合物の加圧注入、加圧充填する方法の一例を示す。加圧装置によって原料混合物が金型キャビティ内に加圧注入されることと、加圧注入、加圧充填された混合物のうち鉱物油または合成油の大部分が成形加圧力によってフィルタを介して、金型キャビティの外に排出されるために、成形時点の金型キャビティ内の原料微粉の充填密度は前記の

高い値となる。

【0008】原料混合物を加圧する装置の駆動方法は油圧駆動、ガス駆動などの種々の方法が可能であり限定されるものではない。一方、比重が7g/cc以上の重い希土類焼結磁石用原料微粉を含む原料混合物を金型キャビティ内に注入するにはキャビティ加圧装置からキャビティ注入口までの混合物に対する注入加圧力を1～15kgf/cm²とする必要がある。注入加圧力が1kgf/cm²より小さい場合は、混合物が安定に金型キャビティ内に注入されず、成形後の成形体寸法、重量の変動を招く。また、注入加圧力は15kgf/cm²以下が実用的である。異方性を付与するための配向磁界の印加タイミングは、本発明においては種々変化することができる。即ち、原料混合物の加圧注入前に金型キャビティ空間に配向磁界を印加する、原料混合物の加圧注入途中で金型キャビティ空間に配向磁界を印加するなどが好適である。希土類焼結磁石用原料微粉の固有保磁力がフェライト磁石微粉、アルニコ磁石微粉に比べて数倍もしくは数十倍大きいため、上記いずれの配向磁界の印加タイミングをとるにしろ、金型キャビティ内の配向磁界強度は2kOe以上が好ましい。2kOeより小さい場合は十分な配向が実現されず、焼結磁石として満足すべき残留磁束密度や最大エネルギー積が得られない。原料混合物の金型キャビティへの加圧注入、加圧充填と湿式成形においては、原料混合物中の鉱物油または合成油の除去と微粉の流出防止のためにフィルタを使用することが有効である。フィルタの材質は布、紙、金属等種々のものから選ぶことができ、特に限定されない。また、その形態もシート状、ブロック状など金型キャビティを含む成形金型の磁気回路によって任意に選択できる。また、これらフィルタの金型への取付け方法も機械的固定、溶接、焼きばめ、接着などフィルタの材質、形態と金型の状況によって種々選択できる。

【0009】また、金型の一部に多孔質金属材料を用いた場合には、フィルタの消耗が低減し、フィルタ交換の手間が省けるなど量産上のメリットが大きくなる。図2には、横磁場成形の磁気回路の上パンチの一部に多孔質金属フィルタを溶接した場合の一例を示した。上パンチ全体を多孔質金属材料で形成してもよい。あるいは上下パンチとも多孔質金属材料で形成することもできる。多孔質金属材料で形成された部分の孔径は希土類焼結磁石用原料微粉の組成や粒度によって選ばれるために特に限定されないが、脱油性を考慮してその平均孔径は20μ以下、好ましくは10μ以下がよい。本発明は、図1の縦磁場成形、図2の横磁場成形、図3の径方向異方性リング磁石の成形、図4の極異方性リング磁石の成形等に適用することができる。

【0010】本発明者らは希土類焼結磁石用微粉を鉱物油あるいは合成油との混合物とせず、乾粉状態のまま金型キャビティに加圧注入することを試みた。具体的に

は高圧 N_2 ガス、高圧 Ar ガスを用い、ガス圧での注入性を評価したが、前記油が関与していないため注入される毎の微粉量が大きく変化し、成形体の重量と寸法の管理ができなかった。また、 N_2 ガス、 Ar ガスに巻き込まれて存在する微量酸素と、注入時の微粉相互あるいは微粉と供給ホース等との摩擦の影響と考えられるが、注入時に微粉の発熱や発火がたびたび生じ、安定な磁気特性が得られなかった。

【0011】次に、本発明において、金型キャビティに給粉され、配向磁界の印加によって配向された原料混合物は、図1から図4に例示された成形装置を用いて湿式成形された後、焼結に供されるが成形体には鉋物油、合成油が残留している。この状態の成形体を常温から焼結温度の $950 \sim 1150^\circ C$ まで急激に昇温すると成形体の内部温度が急激に上昇し、成形体内に残留した鉋物油または合成油と成形体の希土類元素とが反応して希土類炭化物を生成する。このため焼結に十分な量の液相の発生が妨げられ、充分な密度の焼結体を得られず磁気特性が劣化する。この対策として、 $50 \sim 500^\circ C$ 、好ましくは $50 \sim 250^\circ C$ でかつ圧力 10^{-1} Torr 以下の条件で30分以上保持する脱油処理を施すことがよく、成形体に残留する前記油分を充分に除去することができ、前記脱油の加熱保持は $50 \sim 500^\circ C$ の温度範囲であれば一点である必要はなく、二点以上であってもよい。また、 10^{-1} Torr 以下の圧力条件で室温から $500^\circ C$ までの昇温速度を $10^\circ C/\text{分}$ 以下、好ましくは $5^\circ C/\text{分}$ 以下とする脱油処理を施すことによっても、前記

脱油処理と同様の効果を得ることができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例をもって具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（実施例1）

重量百分率で、 $Sm 36.5\%$ 、 $Co 63.5\%$ の組成の $SmCo_5$ 系希土類原料粗粉を N_2 ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒度が 5.2μ の微粉とした。この微粉 6 kg に分留点が $200 \sim 300^\circ C$ 、常温での動粘度が 1.0 cSt の合成油（出光興産製、商品名D N、ロールオイル、AL-35） 4 kg を混ぜ混合物とした。この混合物を図1に示す成形装置にて成形した。まず、金型キャビティに 8 kOe の配向磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を $3 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ の注入圧力で注入、充填した。原料混合物を金型キャビティ内へ充填した後、配向磁界を印加したまま、成形圧力 $3 \text{ ton}/\text{cm}^2$ で湿式成形し、成形体を得た。フィルタは 1 mm 厚さの布製のものを使用した。次に、成形体に $5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ の圧力下で $300^\circ C \times 1 \text{ 時間}$ の脱合成油処理を施した後、 Ar ガス雰囲気中で $1130^\circ C \times 4 \text{ 時間}$ の条件で焼結した。さらに焼結体に Ar ガス雰囲気中で $800^\circ C \times 2 \text{ 時間}$ の熱処理を施した。得られたものを機械加工後、磁気特性等を測定したところ、表1に示す良好な値が得られた。

【0013】

【表1】

	密度 (g/cc)	酸素量 (ppm)	C 量 (wt%)	残留磁束 密度 kG	保磁力 (kOe)	最大エネルギー積 (MOe)
実施例1	8.30	5300	0.05	9.2	27.0	19.8
比較例1	8.30	5250	0.05	8.4	27.0	16.2
実施例2	8.52	4800	0.04	10.6	12.5	26.5
比較例2	8.51	5000	0.04	9.8	12.4	22.2
実施例3	7.55	2000	0.05	13.3	14.0	42.5
比較例3	7.55	2000	0.05	12.1	14.1	34.1
比較例4	7.42	3200	0.10	12.8	12.5	38.2
比較例5	7.53	2700	0.05	12.6	13.8	37.0
比較例6	7.39	7200	0.05	11.5	7.8	25.5
比較例7	7.54	5500	0.05	12.1	14.0	34.0
実施例5	8.31	5400	0.05	9.3	26.8	20.0
比較例9	8.30	5300	0.05	9.0	26.7	18.0
実施例6	7.56	2100	0.05	13.4	13.8	43.1
比較例10	7.55	2000	0.05	13.1	13.7	40.5
比較例11	7.55	5700	0.05	13.0	13.8	40.1

【0014】（比較例1）

実施例1でジェットミル粉碎して得た平均粒径が5.2 μ の微粉を、乾粉のまま図1に示す成形装置にて成形した。まず、乾粉を金型キャビティ内に直接投入しすり切った後、金型キャビティに8 kOeの配向磁界を印加し、配向磁界を印加したまま成形圧力3 ton/cm²で成形して成形体を得た。ダイは原料混合物の注入口なしでかつ実施例1と同材質のものを、また上パンチは油排出孔なしでかつ実施例1と同材質のものを使用した。フィルタは使用しなかった。得られた成形体をArガス雰囲気中で1130℃×4時間の条件で焼結し、さらにArガス雰囲気中で800℃×2時間熱処理を行った。得られたものの磁気特性等を測定したところ、表1に示すように残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例1のものより低かった。

【0015】（実施例2）

重量百分率でSm25.0%、Fe14.0%、Cu4.5%、Zr2.5%Co54.0%の組成のSm₂Co₁₇系希土類原料粗粉を合成油中でボールミル粉碎し、原料微粉と合成油の混合物を回収した。この混合物に占める原料微粉の重量比率は65%だった。また混合物中の原料微粉の平均粒度は5.0 μ だった。この混合物を図1に示す成形装置にて成形した。まず、金型キャ

ビティに加圧供給装置に充填した原料混合物を2 kgf/cm²の注入力で注入し、原料混合物の注入開始から0.5秒後に金型キャビティに6 kOeの配向磁界を印加した。原料混合物の加圧充填終了後、配向磁界を印加したまま成形圧力2 ton/cm²で湿式成形し、成形体を得た。フィルタは0.3 mm厚さの金属製のものを使用した。次に、成形体は、5×10⁻² Torr、100℃×1時間の脱油処理を施した後、H₂ガス雰囲気中で1200℃×2時間の条件で焼結した。さらに焼結体にArガス雰囲気中で、1180℃×1時間の溶体化処理と750℃×20時間の時効処理を施した。機械加工後磁気特性等を測定したところ、表1に示すような良好な値が得られた。

【0016】（比較例2）

実施例2でボールミル粉碎して得た原料微粉と合成油の混合物を、N₂ガス雰囲気中で乾燥し、乾粉の微粉とした。この乾粉を図1に示す成形装置にて成形した。まず、乾粉を金型キャビティ内に直接投入し、すり切った後、金型キャビティに6 kOeの配向磁界を印加したまま成形圧力2 ton/cm²で成形して成形体を得た。ダイは原料混合物の注入口なしでかつ実施例2と同材質のものを、また上パンチは油排出孔なしでかつ実施例1と同材質のものを使用した。フィルタは使用しなかった。得

られた成形体を、以後は実施例 2 と同一の条件で焼結、溶体化、時効処理を施した。得られたものの磁気特性等を測定したところ、表 1 に示すように残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例 1 のものより低かった。

【0017】(実施例 3)

重量百分率で Nd 27.5%、Pr 2.5%、Dy 1.0%、Bi 0.0%、Nb 0.2%、Al 0.2%、Ga 0.1%、残部 Fe の組成の R-Fe-B 系希土類焼結磁石用原料粗粉を N₂ ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、粉碎機の微粉排出口に分留点が 200~300℃、常温での動粘度が 2.0 cSt の鉱物油（出光興産製、商品名 MC、OIL、P-02）を満した容器を設置し、N₂ ガス雰囲気中で排出微粉を直接鉱物油の中に回収し、原料混合物とした。この原料混合物中の原料微粉の重量比率は 70% だった。また、この原料微粉の平均粒度は 4.0 μm だった。この混合物を図 1 に示す成形装置にて成形した。まず、金型キャビティに 8 kOe の配向磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を 10 kgf/cm² の注入圧力で注入、充填した。原料混合物を金型キャビティ内へ充填した後、配向磁界を印加したまま、成形圧力 1.0 ton/cm² で湿式成形し、成形体を得た。フィルタは 1 mm 厚さの布製のものを使用した。次に、成形体に 5 × 10⁻² Torr の圧力下で、室温から 500℃ までの昇温速度が 5℃/分の脱鉱物油処理を施し、その後同じ圧力で 1100℃ までを 30℃/分の昇温速度で昇温し、その温度で 4 時間保持して焼結した。焼結体は Ar ガス雰囲気中で、900℃ × 1 時間と 600℃ × 1 時間の熱処理を各 1 回施した。得られたものを機械加工後、酸素量、炭素量、焼結体密度および磁気特性を測定したところ、表 1 に示す良好な値が得られた。

【0018】

【0019】(比較例 3)

実施例 3 で作製した原料混合物を同じく図 1 の成形装置にて成形した。まず、原料混合粉を金型キャビティ内に直接投入してすり切った後、金型キャビティに 8 kOe の配向磁界を印加したまま成形圧力 1.0 ton/cm² で湿式成形し、成形体を得た。ダイは原料混合物の注入口なしでかつ実施例 3 と同材質のものを使用した。上パンチおよびフィルタは実施例 3 と同じものを使用した。成形体には実施例 3 と同一条件の脱鉱物油処理、焼結、熱処理を施した。得られたものを機械加工後磁気特性等を測定したところ、表 1 に示すように残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例 3 のものより低かった。

【0020】(比較例 4)

実施例 3 で作製した原料混合物を、実施例 3 と同一条件で成形し、成形体を得た。この成形体を 5 × 10⁻² Torr の圧力下で室温から 1100℃ まで 20℃/分の昇温速度で昇温し、その温度で 4 時間保持して焼結した。焼結体は Ar ガス雰囲気中で、900℃ × 1 時間と 600℃ × 1 時間の熱処理を各 1 回施した。得られたものを機械加工後磁気特性等を測定したところ、残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例 3 のものより低かった。

0℃ × 1 時間の熱処理を各 1 回施した。得られたものを機械加工後、酸素量、炭素量、焼結体密度および磁気特性を測定したところ、表 1 に示すように、実施例 3 の場合に比べて、炭素量が高く、焼結体密度は低く、また残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積のいずれも低かった。

【0021】(比較例 5)

実施例 3 と同一組成の希土類焼結磁石用原料粗粉を N₂ ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、粉碎機の微粉排出口にアセトンを満した容器を設置し、N₂ ガス雰囲気中で排出微粉を直接アセトン中に回収し原料混合物とした。この原料混合物中の原料微粉の重量比率は 70% だった。またこの微粉の平均粒度は 4.1 μm だった。この混合物を実施例 3 と同一の条件で成形し、成形体を得た。この成形体に実施例 3 と同一条件の脱アセトン処理、焼結、熱処理を施した。得られたものを機械加工後磁気特性等を測定したところ、表 1 に示すように、残留磁束密度と最大エネルギー積が実施例 3 のものより低かった。

【0022】(比較例 6)

実施例 3 と同一組成の希土類焼結磁石用原料粗粉を N₂ ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、粉碎機の微粉排出口に水を満した容器を設置し、N₂ ガス雰囲気中で排出微粉を直接水中に回収し原料混合物とした。この原料混合物中の原料微粉の重量比率は 70% だった。またこの微粉の平均粒度は 3.9 μm だった。この混合物を実施例 3 と同一の条件で成形し、成形体を得た。この成形体に実施例 3 と同一条件の脱水処理、焼結、熱処理を施した。得られたものを機械加工後磁気特性等を測定したところ、表 1 に示すように、残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積は実施例 3 のものより大幅に低かった。また、焼結体の酸素量も大きな値を示した。

【0023】(比較例 7)

実施例 3 と同一組成の希土類焼結磁石用原料粗粉を N₂ ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒径が 4.0 μm の微粉を得た。この微粉を乾粉のまま図 1 に示す成形装置にて成形した。まず、乾粉を金型キャビティ内に直接投入し、すり切った後金型キャビティに 8 kOe の配向磁界を印加したまま成形圧力 1.0 ton/cm² で成形して成形体を得た。ダイは原料混合物の注入口なしでかつ実施例 3 と同材質のものを、また上パンチは油排出口なしでかつ実施例 3 と同材質のものを使用した。フィルタは使用しなかった。得られた成形体は、5 × 10⁻² Torr の圧力下で、室温から 1100℃ まで 20℃/分の昇温速度で昇温し、その温度で 4 時間保持して焼結した。焼結体は Ar ガス雰囲気中で、900℃ × 1 時間と 600℃ × 1 時間の熱処理を各 1 回施した。得られたものを機械加工後磁気特性等を測定したところ、残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例 3 のものより低かった。

【0024】(比較例8)

比較例7で作製した平均粒径が 4.0μ の微粉を乾粉のまま、図1に示す成形装置にて成形することを試みた。具体的には、図1に示す成形装置のうち、加圧供給装置を改造し、乾粉をArガスで加圧供給できるようにした。金型キャビティに $8kOe$ の磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した乾粉を $10kgf/cm^2$ のArガスによる加圧力で注入しようとしたところ、瞬時に発火燃焼してしまい、成形体を得ることができなかった。

【0025】(実施例5)

重量百分率で、 $Sm36.5\%$ 、 $Co63.5\%$ の組成の $SmCO_5$ 系希土類原料粗粉を N_2 ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒度が 5.0μ の微粉とした。この微粉 $6kg$ に分留点が $200\sim300^\circ C$ 、常温での動粘度が $2.5cSt$ の合成油(出光興産製、商品名DN、クリーナH) $4kg$ を混ぜ混合物とした。この混合物を図2に示す成形装置にて成形した。まず、金型キャビティに $10kOe$ の配向磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を $10kgf/cm^2$ の注

【0026】(比較例9)

実施例5でジェットミル粉碎して得た平均粒径が 5.0μ の微粉を、乾粉のまま図2に示す成形装置にて成形した。まず、乾粉を金型キャビティ内に直接投入しすり切った後、金型キャビティに $10kOe$ の配向磁界を印加したまま成形圧力 $3ton/cm^2$ で成形した。ダイは原料混合物の注入口なしでかつ実施例5と同材質のものを、また上パンチは油排出孔と多孔質金属フィルタなしでかつ実施例5と同材質のものを使用した。得られた成形体をArガス雰囲気中で $1130^\circ C\times 4$ 時間の条件で焼結し、さらにArガス雰囲気中で $800^\circ C\times 2$ 時間熱処理した。その後得られたものの磁気特性等を測定したところ、表1に示すように残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例5のものより低かった。

【0027】(実施例6)

重量百分率でNd 27.5% 、Pr 2.5% 、Dy 1.0% 、B 1.0% 、Nb 0.2% 、Al 0.2% 、Ga 0.1% 、残部Feの組成のR-Fe-B系希土類焼結磁石用原料粗粉を N_2 ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、粉碎機の微粉排出口に分留点が $200\sim300^\circ C$ 、

常温での動粘度が $2.0cSt$ の鉱物油(出光興産製、商品名MC、Oil、P-02)を満たした容器を設置し、 N_2 ガス雰囲気中で排出微粉を直接鉱物油の中に回収し、原料混合物とした。この原料混合物中の原料微粉の重量比率は 70% だった。また、この原料微粉の平均粒度は 4.2μ だった。この混合物を図2に示す成形装置にて成形した。まず、金型キャビティに $10kOe$ の配向磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を $10kgf/cm^2$ の注入圧力で注入した。原料混合物を金型キャビティ内に充填した後、配向磁界を印加したまま、成形圧力 $1.0ton/cm^2$ で湿式成形し、成形体を得た。フィルタは上パンチに溶接した多孔質金属材料からなるものを使用した。次に、成形体に $5\times 10^{-2} Torr$ の圧力で、室温から $500^\circ C$ までの昇温速度が $5^\circ C/分$ の脱鉱物油処理を施し、その後同じ圧力で $1100^\circ C$ までを $30^\circ C/分$ の昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で、 $900^\circ C\times 1$ 時間と $600^\circ C\times 1$ 時間の熱処理を各1回施した。得られたものを機械加工後、酸素量、炭素量、焼結体密度および磁気特性を測定したところ、表1に示す良好な値が得られた。

【0028】(比較例10)

実施例6で作製した原料混合物を同じく図2の成形装置にて成形した。まず、原料混合粉を金型キャビティ内に直接投入してすり切った後、金型キャビティに $10kOe$ の配向磁界を印加したまま成形圧力 $1.0ton/cm^2$ で湿式成形して成形体を得た。ダイは原料混合物の注入口なしでかつ実施例6と同材質のものを使用した。上パンチは実施例6と同じものを使用した。成形体には実施例6と同一条件の脱鉱物油処理、焼結、熱処理を施した。得られたものを機械加工後磁気特性等を測定したところ、残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例6のものより低かった。

【0029】(比較例11)

実施例6と同一組成の希土類焼結磁石用原料粗粉を N_2 ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒径が 3.8μ の微粉を作製した。この微粉を乾粉のまま図2に示す成形装置にて成形した。まず、乾粉を金型キャビティ内に直接投入しすり切った後、金型キャビティに $10kOe$ の配向磁界を印加したまま成形圧力 $1.0ton/cm^2$ で成形して成形体を得た。ダイは原料混合物の注入口なしでかつ実施例6と同材質のものを、また上パンチは油排出口と多孔質金属フィルタなしでかつ実施例6と同材質のものを使用した。得られた成形体は、 $5\times 10^{-2} Torr$ の圧力で室温から $1100^\circ C$ まで $20^\circ C/分$ の昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で、 $900^\circ C\times 1$ 時間と $600^\circ C\times 1$ 時間の熱処理を各1回施した。得られたものを機械加工後磁気特性等を測定したところ、残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例6のものより低かつ

た。

【0030】（実施例7）

重量百分率でNd 29.0%、Pr 0.5%、Dy 2.0%、B 1.0%、Nb 0.3%、Al 0.2%残部Feの組成のR-Fe-B系希土類焼結磁石用原料粗粉をN₂ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、粉碎機の微粉排出口に分留点が200～300℃、常温での動粘度が1.0 cStの合成油（出光興産製、商品名DN、ロールオイル、AL-35）を満たした容器を設置し、N₂ガス雰囲気中で排出微粉を直接鉱物油の中に回収し原料混合物とした。この原料混合物中の原料微粉の重量比率は65%だった。また、この原料微粉の平均粒度は4.5μだった。この混合物を図3に示す成形装置にて成形した。まず、金型キャビティに4kOeの配向磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を3kg/cm²の注入圧力で注入、充填した。原料混合物を金型キャビティ内に充填した後、配向磁界を印加したまま、成形圧力0.8ton/cm²で湿式成形し、成形体を得た。フィルタは上パンチに多孔質金属材料製部材を溶接し使用した。次に、成形体に3×10⁻²Torrの圧力下で、室温から500℃までの昇温速度が7℃/分の脱鉱物油処理を施し、その後同じ圧力で1080℃まで*

*を30℃/分の昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。得られたものを機械加工後、酸素量、炭素量、焼結体密度および表面磁束密度を測定したところ、表2に示す良好な値が得られた。

【0031】（比較例12）

実施例7で作製した原料混合物を、同じく図3に示す成形装置にて成形した。まず、金型キャビティに1kOeの配向磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を3kg/cm²の注入圧力で注入した。原料混合物を金型キャビティ内に充填した後、配向磁界を印加したまま、成形圧力0.8ton/cm²で湿式成形した。フィルタは上パンチに多孔質金属材料製部材を溶接したものを使用した。成形体は以後は実施例7と同一の条件で脱合成油処理、焼結、熱処理した。得られたものを実施例7のものと同一の寸法に機械加工し、表面磁束密度等を測定したところ、表2に示すように実施例7のものより低かった。

【0032】

【表2】

	密度 (g/cc)	酸素量 (ppm)	C量 (wt%)	表面磁束密度 (KG)
実施例7	7.54	1800	0.04	5.5
比較例12	7.54	1900	0.04	2.0
比較例13	7.55	1800	0.04	4.8
比較例14	7.53	5500	0.04	4.6

【0033】（比較例13）

実施例7で作製した原料混合物を、同じく図3に示す成形装置にて成形した。まず、原料混合物を金型キャビティ内に直接投入してすり切った後、金型キャビティに4kOeの配向磁界を印加したまま成形圧力0.8ton/cm²で湿式成形し成形体を得た。ダイは原料混合物の注入口なしでかつ実施例7と同材質のものを使用した。上パンチは実施例7と同材質のものを使用した。成形体には実施例7と同一条件の脱合成油処理、焼結、熱処理を施した。得られたものを実施例7の場合と同一寸法に機械加工後、表面磁束密度等を測定したところ、表2に示すように実施例7のものより低かった。

【0034】（比較例14）

実施例7と同一組成の希土類焼結磁石用原料粗粉をN₂ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒径4.3μの微粉を作製した。この微粉を乾粉のまま図3に示す成形装置にて成形した。まず、乾粉を金型キャビティ内に直接投入してすり切った後、金型キャビティに4kOe

の配向磁界を印加したまま、成形圧力0.8ton/cm²で湿式成形し、成形体を得た。ダイは原料混合物の注入口なしでかつ実施例7と同材質のもの、また上パンチは多孔質金属フィルタなしでかつ実施例7と同材質のものを使用した。得られた成形体は、3×10⁻²Torrの圧力下で室温から1080℃まで20℃/分の昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。得られたものを実施例7の場合と同一寸法に機械加工後表面磁束密度等を測定したところ、表2に示すように実施例7のものより低かった。

【0035】（実施例8）

重量百分率でNd 28.0%、Pr 2.5%、Dy 1.0%、B 1.0%、Co 4.0%、Nb 0.2%、Al 0.2%、残部Feの組成のR-Fe-B系希土類焼結磁石用原料粗粉をN₂ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、粉碎機の微粉排出口に分留点が250～350℃、

常温での動粘度が5.0 cStの鉱物油（出光興産製、商品名MC、OIL、P-05）を満たした容器を設置し、N₂ガス雰囲気中で排出微粉を直接鉱物油の中に回収し、原料混合物とした。この原料混合物中の原料微粉の重量比率は70%だった。また、この原料微粉の平均粒度は3.9 μだった。この混合物を図4に示す成形装置にて成形した。まず、金型キャビティに7 kOeの配向磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を15 kgf/cm²の注入圧力で注入、充填した。原料混合物を金型キャビティ内に充填した後、配向磁界を印加したまま、成形圧力1.0 ton/cm²で湿式成形し、成形体を得た。フィルタは上パンチに多孔質金*

* 属材料製部材を溶接したものを使用した。次に、成形体に5×10⁻² Torrの圧力下で、室温から500℃までの昇温速度が5℃/分の脱鉱物油処理を施し、その後同じ圧力で1070℃までを30℃/分の昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。得られたものを機械加工後、酸素量、炭素量、焼結体密度および表面磁束密度のピークを測定したところ、表3に示す良好な値が得られた。

【0036】

【表3】

	密度 (g/cc)	酸素量 (ppm)	C 量 (wt%)	表面磁束密度のピーク値 (KG)
実施例8	7.55	1900	0.05	7.0
比較例15	7.54	1800	0.05	6.2
比較例16	7.53	5400	0.05	6.0

【0037】（比較例15）

実施例8で作製した原料混合物を同じく図4に示す成形装置にて成形した。まず、原料混合物を金型キャビティ内に直接投入してすり切った後、金型キャビティに7 kOeの配向磁界を印加したまま成形圧力1.0 ton/cm²で湿式成形し成形体を得た。ダイは原料混合物の注入口なしでかつ実施例8と同材質のものを使用した。上パンチは実施例8と同じものを使用した。成形体には実施例8と同一条件の脱鉱物油処理、焼結、熱処理を施した。得られたものを実施例8のものと同一寸法に機械加工後、表面磁束密度のピーク等を測定したところ、表3に示すように実施例8のものより低かった。

【0038】（比較例16）

実施例8と同一組成の希土類焼結磁石用原料粗粉をN₂ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒径が4.0 μの微粉を作製した。この微粉を乾粉のまま図4に示す成形装置にて成形した。まず、乾粉を金型キャビティ内に直接投入してすり切った後、金型キャビティに7 kOeの配向磁界を印加したまま、成形圧力1.0 ton/cm²で成形して成形体を得た。ダイは原料混合物の注入口なしでかつ実施例8と同材質のものを、また上パンチは多孔質金属フィルタを備えた同じく実施例8と同材質のものをを使用した。得られた成形体は、5×10⁻² Torrの圧力下で室温から1070℃まで20℃/分の昇

温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。得られたものを実施例8の場合と同一寸法に機械加工後表面磁束密度のピーク等を測定したところ、表3に示すように実施例8のものより低かった。

【0039】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、従来に比べて高い残留磁束密度、高い最大エネルギー積、高い表面磁束密度の希土類焼結磁石を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる成形装置の一例を示す部分縦断面図である。

【図2】本発明に用いる成形装置の他の例を示す部分縦断面図である。

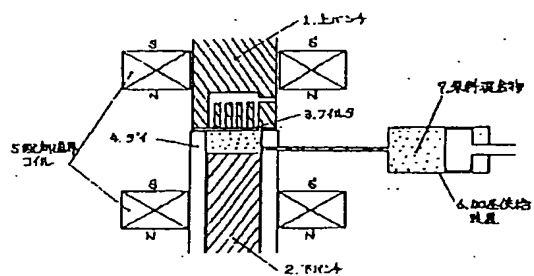
【図3】本発明において径方向異方性リング磁石を成形する装置の一例を示す部分縦断面図である。

【図4】本発明において極異方性リング磁石を成形する装置の一例を示す図である。

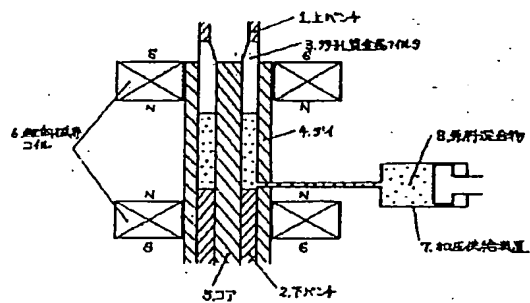
【符合の説明】

1 上パンチ、2 下パンチ、3 フィルタ、4 ダイ、5 配向磁界コイル、7 加圧供給装置、8 原料混合物。

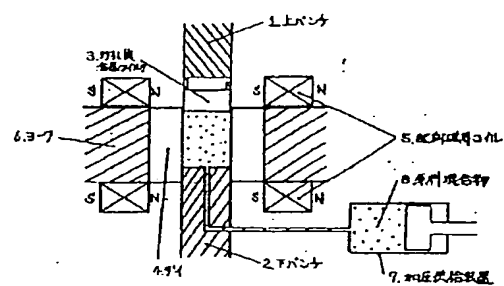
【図1】



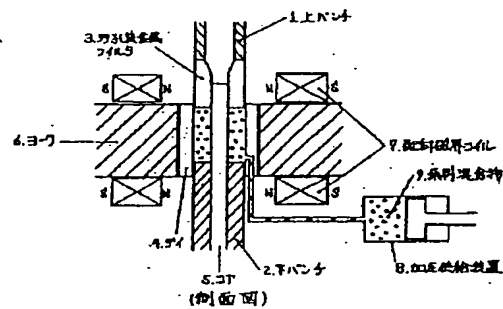
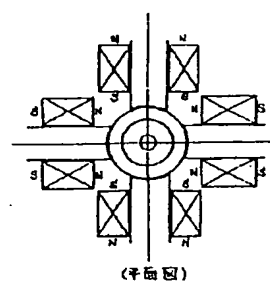
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

H01F 1/08
B22F 3/04
C22C 1/04
C22C 33/02
H01F 41/02